

PAT-NO: JP407000821A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07000821 A

TITLE: HYDROGENATION CATALYST, PROCESS FOR ITS PREPARATION, AND  
USE THEREOF

PUBN-DATE: January 6, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DECKERS, GREGOR	N/A
DIEKHAUS, GERHARD	N/A
DORSCH, BERND	N/A
FROHNING, CARL DIETER	N/A
HORN, GERHARDT	N/A
HORRIG, HORST B	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HOECHST AG	N/A

APPL-NO: JP06050630

APPL-DATE: March 22, 1994

PRIORITY-DATA: 934310053 ( March 27, 1993)

INT-CL (IPC): B01J023/78, B01J035/10, C09K003/00

US-CL-CURRENT: 502/243

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a hydrogenation catalyst comprising nickel, nickel oxide, or the like, so as to have a specific surface area and a total pore volume and to give high selectivity and conversion rate at high flow rate and high hydrogenation temperature.

CONSTITUTION: A hydrogenation catalyst is obtained by comprising 25-50 wt.% nickel (metal), 10-35 wt.% nickel oxide, 4-12 wt.% magnesium oxide, 1-5 wt.% sodium oxide and the remainder of an inert support material. The total of nickel and nickel oxide is 40-70 wt.%, and the hydrogenation catalyst has a surface area of 80-200 m<sup>2</sup>/g determined by BET and a total pore volume of 0.35-0.6 ml/g determined by mercury porosimetry. The total pore volume is made up of 30-60% by volume of pores having pore radii of  $\leq 40$   $\text{\AA}$ , 4-10% by volume of pores having pore radii of  $>40$ -300  $\text{\AA}$ , and 30-60% by volume of pores having pore radii of  $>300$ -5000  $\text{\AA}$ .

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-821

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/78	Z	8017-4G		
35/10	3 0 1 G	8017-4G		
// C 0 9 K 3/00	1 0 9			

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-50630	(71) 出願人	590000145 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・マイン (番地なし)
(22) 出願日	平成6年(1994)3月22日	(72) 発明者	グレーゴル・デッカーズ ドイツ連邦共和国、46509 クサンテン、 レーゼル・ストラーセ、23
(31) 優先権主張番号	P 4 3 1 0 0 5 3 : 8	(72) 発明者	ゲルハルト・デークハウス ドイツ連邦共和国、46147 オーバーハウ ゼン、ウアルズマーマルクストラーセ、89
(32) 優先日	1993年3月27日	(74) 代理人	弁理士 江崎 光史 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化触媒、その製造方法およびその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 ニッケル、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、酸化ナトリウムおよび水不溶性の担体物質よりなる水素化触媒であって、ニッケル25-50重量%、酸化ニッケル10-35重量%、酸化マグネシウム 4-12重量%、酸化ナトリウム 1-5 重量%および担体物質の残部よりなり、ニッケルと酸化ニッケルの合計が40-70重量%であり、その際、触媒がBET 法による80-200m<sup>2</sup>/g の表面積および水銀ポロジメトリーによる0.35-0.6 ml/gの全細孔容積を有し、この全細孔容積が≤40Åの細孔半径を有するもの30-60容量%、>40-300 Åの細孔半径を有するもの4-10容量%、>300-5000Åの細孔半径を有するもの30-60容量%よりなる水素化触媒、その製造方法及びその使用方法。

【効果】 特に、100-160℃の温度においてプロパナール、n-ブタナールおよびi-ブタナールの水素化に好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル、酸化ニッケル、酸化マグネシウ

ニッケル(金属)  
 酸化ニッケル  
 酸化マグネシウム  
 酸化ナトリウム  
 担体物質

よりなり、そしてニッケルおよび酸化ニッケルの合計が40ないし70重量%であり、その際、上記水素化触媒がBE T 法によって測定して80ないし200 m<sup>2</sup>/gの表面積および※10

≤40 Åの細孔半径を有するもの 30ないし60容量%  
 >40ないし300 Åの細孔半径を有するもの 4ないし10容量%  
 >300 Åないし5000 Åの細孔半径を有するもの 30ないし60容量%

よりなることを特徴とする、上記水素化触媒。

【請求項2】 水素化触媒の表面上の5-10の原子層がSAM 分析法によって測定して、

18ないし30原子%、好ましくは20ないし28原子%のNi、1.2 ないし3.0 原子%、好ましくは1.5 ないし2.5 原子%のNa、

2.8 ないし4.8 原子%、好ましくは3.2 ないし4.5 原子%のMg、を含有することを特徴とする請求項1に記載の水素化触媒。

【請求項3】 金属ニッケルの表面積が水素の化学吸着によって測定して100 ないし130 m<sup>2</sup>/g Ni の大きさであることを特徴とする請求項1 または2に記載の水素化触媒。

【請求項4】 担体物質として酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素、特にケイ酸、シリカゲル、ケイソウ土またはケイ土の形のそれを含有することを特徴とする請求項1ないし3のうちのいずれか一つに記載の水素化触媒。

【請求項5】 沈澱工程において、ニッケル塩、マグネシウム塩および炭酸ナトリウムならびに担体物質から生触媒を調製し、この生触媒を母液の分離およびアルカリ溶液中での部分洗滌の後にスラリー化し、それを液体相から分離し、乾燥しそして乾燥された生触媒を全ニッケル含有量の42ないし83重量%が金属の形で存在するまで水素で処理することを特徴とする請求項1ないし4のうちのいずれか一つに記載の水素化触媒の製造方法。

【請求項6】 沈澱工程において、0.5 ないし0.8 mol/l のニッケル塩および0.1 ないし0.2 mol/l のマグネシウム塩を含有する95ないし100 °Cの温度の水溶液を0.9 ないし1.1 mol の炭酸ナトリウムの95ないし100 °Cの温度の溶液中に、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : (Ni + Mg) のモル比 = 1 : 0.60 ないし0.65となるまで攪拌混入し、そして次いで直ちに担体物質を0.5 ないし5 分間にわたって添加し、そして生成した生触媒を母液から分別し、流出する洗滌水が1500ないし2000 μS の伝導率を有するまで熱水をもって部分洗滌し、その後で生触媒を1 ないし3 倍の量の水の中に懸濁しそして沈澱工程において使用されたニッケル1 ★50

2

\* ウム、酸化ナトリウムおよび水不溶性の担体物質を含有する水素化触媒において、上記水素化触媒が、

25ないし50重量%  
 10ないし35重量%  
 4 ないし12重量%  
 1 ないし5 重量%  
 残部

※水銀ポロジメトリーにより測定して0.35ないし0.6 ml/g の全細孔容積を有し、そしてこの全細孔容積が、

30ないし60容量%  
 4 ないし10容量%

★mol 当たり0.06ないし0.08 molの水酸化ナトリウム溶液または0.03ないし0.04 molの炭酸ナトリウムとかき混ぜ、そして40ないし60°Cの温度において1 ないし5時間攪拌した後に生触媒を懸濁液から分離することを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】 懸濁物から分離されそして乾燥された生触媒を350 ないし450 °Cの温度において、この生触媒1 kg当たり0.5 ないし5.0 Nm<sup>3</sup>/h の還元ガスであって水素80ないし100 容量%を含有する還元ガスで処理することを特徴とする請求項5または6に記載の方法。

【請求項8】 乾燥された生触媒1 kg当たり1 ないし3 Nm<sup>3</sup>/h の還元ガスを使用することを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】 上記水素化触媒をプロパナール、n-ブタナールおよびi-ブタナールの水素化に使用する方法。

【請求項10】 上記水素化触媒を100 ないし160 °Cにおいて使用することを特徴とする請求項9に記載の水素化触媒の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ニッケル、酸化ニッケル、酸化マグネシウムおよび水不溶性の担体物質よりなる還元された水素化触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】アルデヒド類の水素化のための活性な触媒成分としてのニッケルを基礎にした触媒は、従来技術に属する。

【0003】ヨーロッパ特許出願公開第0322049 号には、

1) SiO<sub>2</sub> / Niのモル比=0.15-0.35

2) (Mg; Ba) / Niのモル比=0-0.15

よりなり、その際ニッケルの一部が金属の形で存在する水素化触媒が記載されている。

【0004】ニッケルを基礎にした公知の水素化触媒は、約100 °Cまでの水素化温度においてのみアルデヒド類の水素化に使用されうる。何故ならば、水素化温度が

3

上昇すると費用のかかる蒸留によらなければ分離されないことがある望ましくない副生成物が生成されるからである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の解決すべき課題は、高い流量および110℃以上の水素化温度\*

ニッケル(金属)

酸化ニッケル

酸化マグネシウム

酸化ナトリウム

担体物質

よりなり、そしてニッケルおよび酸化ニッケルの合計が40ないし70重量%であり、その際、上記水素化触媒がBE T 法によって測定して80ないし200 m<sup>2</sup>/gの表面積および※

≤40Åの細孔半径を有するもの

>40ないし300 Åの細孔半径を有するもの

>300 Åないし5000Åの細孔半径を有するもの

4

\* おいて高い選択率および99.5%以上の転化率を示す水素化触媒を提供することであつた。

【0006】

【課題を解決しようとする手段】驚くべきことには、上記の課題は、水素化触媒であつて、この水素化触媒が、

25ないし50重量%

10ないし35重量%

4ないし12重量%

1ないし5重量%

残部

※水銀ポロジメトリーにより測定して0.35ないし0.6 ml/gの全細孔容積を有し、そしてこの全細孔容積が、

30ないし60容量%

4ないし10容量%

30ないし60容量%

よりなることを特徴とする、上記水素化触媒によって解決され得た。

【0007】本発明による水素化触媒は、更に、選択的にそしてまた好ましくは以下の特徴を有する：

a) 水素化触媒の表面上の5-10の原子層がSAM 分析法によって測定して、18ないし30原子%、好ましくは20ないし28原子%のNi、1.2 ないし3.0 原子%、好ましくは1.5 ないし2.5 原子%のNa、2.8 ないし4.8 原子%、好ましくは3.2 ないし4.5 原子%のMg、を含有すること；  
b) 金属ニッケルの表面積が水素の化学吸着によって測定して100 ないし130 m<sup>2</sup>/g Ni の大きさであること；  
c) 担体物質として酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素、特にケイ酸、シリカゲル、ケイソウ土またはケイ土の形のそれを含有すること。

【0008】本発明は、更に、水素化触媒の製造方法において、沈澱工程において、ニッケル塩、マグネシウム塩および炭酸ナトリウムならびに担体物質から生触媒を調製し、この生触媒を母液の分離およびアルカリ溶液中での部分洗滌の後にスラリー化し、それを液体相から分離し、乾燥しそして乾燥された生触媒を全ニッケル含有量の42ないし83重量%が金属の形で存在するまで水素で処理することを特徴とする水素化触媒の製造方法に関する。

【0009】上記の製造方法の選択的な、そして好ましい実施の態様は、下記のとおりである：

d) 沈澱工程において、0.5 ないし0.8 mol/l のニッケル塩および0.1 ないし0.2 mol/l のマグネシウム塩を含有する95ないし100℃の温度の水溶液を0.9 ないし1.1 mol の炭酸ナトリウムの95ないし100℃の温度の溶液中に、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Ni+Mg) のモル比=1:0.60ないし0.65 となるまで攪拌混入し、そして次いで直ちに担体物質を0.5 ないし5 分間にわたって添加し、そして生成した生触媒を母液から浮別し、流出する洗滌水が1500ないし20★50

★00μS の伝導率を有するまで熱水をもって部分洗滌し；その後で生触媒を1ないし3倍の量の水の中に懸濁しそして沈澱工程において使用されたニッケル1 mol 当たり0.06ないし0.08 molの炭酸ナトリウム溶液または0.03ないし0.04 molの炭酸ナトリウムとかけ混ぜ、そして40ないし60℃の温度において1ないし5時間攪拌した後に生触媒を懸濁液から分離すること；

e) 懸濁物から分離されそして乾燥された生触媒を350ないし450℃の温度において、この生触媒1 kg当たり0.5 ないし5.0 Nm<sup>3</sup>/h の還元ガスであつて水素80ないし100 容量%を含有する還元ガスで処理すること；

f) 乾燥された生触媒1 kg当たり1ないし3 Nm<sup>3</sup>/h の還元ガスを使用すること。

【0010】水素化触媒をよりよく成形するために、0.5 ないし5 重量%のグラファイトを添加することができる。本発明による水素化触媒は、プロパナール、およびn-ブタナールおよびi-ブタナールの水素添加のために、好ましくは110 ないし160℃において使用されう。

【0011】本発明による水素化触媒を用いることにより、プロパナールおよびブタナールの水素化は、水素化の経済性を改善するために、同時に加圧下に水蒸気を回収しながら実施されう。通常の水素化触媒に比較して、水素化は、触媒1 kg当たりアルデヒド0.8 ないし1.0 kg/hの触媒上の高められた空間速度において実施されう。

【0012】選択率は、99.5%より大きく、大抵99.9より大きい。使用されたアルデヒドの約0.01%が最終生成物中に残留する。アルデヒドの0.1 %以下が一酸化炭素、エーテル類、アセタール類およびエテル類に変換される。

【0013】n-ブタナールの水素化においては、ジブチルエーテルの生成は、50ppm 以下であり、それによつ

て最終生成物の蒸留は、省略されうる。n-プロパナールの水素化においては、ジプロピルエーテルの生成は、20 ppm以下である。

#### 【0014】使用された分析方法

##### 1. BET-表面積測定

ブルナウアー(Brunauer)、エメット(Emmett)およびテラー(Teller)によるBET全表面積の測定方法は、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー第60巻(1938年)第309頁(J. Amer. Chem. Soc. 60(1938), p. 309)に記載されている。

##### 2. Hg-ポロジメトリーによる細孔容積の測定

(全細孔容積および細孔分布) リッター(H.L. Ritter)、ドレーク(L.C. Drake)による3900 barまでのHg-ポロジメトリーによる細孔容積の測定方法は、Ind. Engn. g. chem. analyt. Edit 17(1945)782に記載されている。

##### 3. 化学吸着による表面積の測定

20℃において吸着された水素量の化学吸着によるニッケルの表面積の測定方法は、ジャーナル・オブ・キャタリシス(J. of Catalysis) 81(1983)204 および96(1985)517に記載されている。

##### 4. 細孔半径の測定

細孔半径の測定方法は、グレッグ(S.J. Gregg)およびシング(K.S.W. Sing)によるアドソープション・サーフェス・エリア・アンド・ポロジティ(Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press New York-London (1967), pp. 160-182)に記載されている。

##### 5. SAM 分光法(Scanning Auger Microprobe)による表面積分析

分析は、パーキン-エルマー社(Perkin-Elmer)製のSAM 30 分光計PHI660型を用いて実施された。

【0015】分析されるべき試料は、分子ポンプによって試料室内において $\leq 1 \times 10^{-8}$  torrの真空度まで排気された。電子銃は、電子線を発射し、それは試料を撃った。電子流による試料の強い電荷によって、いわゆるマルチプレックス(MULTIPLEX)測定がそれぞれの試料の5箇所の異なった点において実施され、その際できる限り測定時間を短くするために、予期された元素エネルギー範囲のみが走査された。

【0016】SAM 分析法は、ブリッグス(D. Briggs)およびシアー(M. Seah)による「オージェおよびX線光電子分光法による実際の表面分析」("Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectronic spectroscopy", John Wiley and Sons, New York, London (1983) pp. 217 ff, 283 ff)に記載されている。

【0017】試料から放射されるオージェ電子の測定および分析は、円筒型ミラー分析計によって実施された。分析の際には、以下の諸条件が選択された：

エネルギー分解(E/E): 0.6 %  
活性化エネルギー: 10 kV/10 mA

側方分解:

約220 nm

定量分析評価は、「ハンドブック・オブ・オージェ・スペクトロスコピー(Handbook of Auger Spectroscopy)」に公表されている純元素の感度係数に基づくものであった。

【0018】元素ニッケル、ナトリウムおよびマグネシウムの対応する数値が測定されそして評価された。

##### 水素化触媒の性質

最終的分析においてその有利な水素化特性のための前提である水素化触媒の特定の物理的および化学的性質が製造の際の以下の特徴および手段によって本質的に達成される。

【0019】沈澱工程において、塩基性のニッケル-マンガン混合炭酸塩の一緒に沈澱および担体物質上へのその沈着が起こる。沈澱条件は、塩基性炭酸マグネシウムを含有する沈澱物の部分がでうる限る難溶性の形で存在するように選択される。

【0020】沈澱工程において得られた生触媒は、本発明に従って僅少な沈澱した塩基性炭酸マグネシウムしか生触媒から洗い出されないように部分的にのみ洗滌される。部分的に洗滌された生触媒の調節された続いてのアルカリ化もまた本発明に属し、それによって触媒表面上への必要なアルカリの富化が達成される。

【0021】生触媒の乾燥は、重要なことではない。それは、比較的広い範囲の乾燥条件において、例えば50ないし100℃の空気流中で実施される。重要でありそして発明性のあるものは、生触媒の水素化触媒への還元である。この還元は、温度を350ないし450℃に、そして水素流の速度を0.25ないし0.75 m/s に保つことによって、ニッケル含有成分の部分的還元が達成されるように実施される。42ないし83%の還元度が有利であることが立証された。

【0022】固定床水素化において使用される場合には、生触媒は、乾燥に先立って、例えば抽出物へと成形され、乾燥され、還元されそしてこの形で使用されるかまたは還元後に公知の方法でN<sub>2</sub>中の少量のO<sub>2</sub>を用いて処理することによって安定化される〔ブルーメ(H. Blume), ナウンドルフ(W. Naundorf)およびヴルーベル(A. Wrubel)によるケミカル・テクノロジー(Chem. Techn., Vol. 15(1963), p. 583 参照)〕。

【0023】水素化触媒の表面におけるNaの枯渇は、有用な生成物の損失に導く分裂および副反応の増加の原因になることが発見された。水素化触媒の表面におけるNa濃度が過剰な場合には、水素化活性が次第に低下する。更に、アルドール化生成物が生成する傾向が生ずる。

【0024】水素化触媒の表面におけるMgの枯渇は、本発明による触媒に比較して好ましくない変化した細孔構造に導き、そしてまた望ましくない副生成物、特に分裂生成物の生成をもたらす触媒活性の増加へと導く。Mgの大過剰は、不活性化の、そして従って水素化触媒の性能

の低下の原因となる。

【0025】表面層におけるNaの部分は、水素化触媒の選択率の調整、従って分裂反応および副反応の抑制に必要である。表面層におけるNa濃度の増加は、生触媒をアルカリ溶液中にスラリー化することによって達成される。

【0026】

【実施例】以下の例は、本発明を限定することなく更に詳細に説明するものである。

#### 例 1

##### 水素化触媒の製造

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 1906 g およびMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 355.6 g を99℃において水10.4 lに溶解する。

【0027】攪拌機付反応器内で無水のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1500 g を99℃において水14 lに溶解する。強力な攪拌下に、上記のNi-Mg 溶液を炭酸ナトリウム溶液中に3 分間にわたって均一に注ぎ入れる。ケイソウ土230 gを粉末の形で添加し、そして生成した懸濁液をまず更に3分間攪拌し、そして次に濾過する。フィルターケーキを70℃に温めた水27 lで洗滌する。流出した最後の洗滌水は、1800 μS の伝導度を有していた。

【0028】上記のフィルターケーキを0.25重量%の濃度の水酸化ナトリウム溶液6000 g中に懸濁し、そして50℃において2時間攪拌しそしてフィルタープレスで濾過する。フィルターケーキを圧縮空気中で1分間処理する。フィルターケーキの湿分は、水82%であった。この形態でフィルターケーキをペレット(6 mm φ)に成形した。成形されたフィルターケーキを乾燥棚内で50℃において5 時間、60℃において3 時間そして75℃において8 時間、重量が一定になるまで乾燥せしめた。

【0029】生触媒は、次の分析値を有していた：

n-ブタナール供給量 ( ml/h )	時間 ( h )	余熱器/ 反応器温度 (℃)
200	24	123
225	24	126
250	連続的操作	128

運転開始期中ならびに連続運転中、H<sub>2</sub>の量は、一定に保たれる。蒸気の形で得られる水素化生成物は、凝縮されそして分析される。

【0031】水素化生成物は、99.9重量%までn-ブタノールよりなり、そして未反応のn-ブタナール0.1 重量%ならびに副生成物としてのジ-n-ブチルエーテル<20ppm を含有する。水素化生成物と共に、使用されたn-ブタナール1 kg当たり約0.4 kgの水蒸気が連続操作の間に>1.8 barにおいて得られる( 反応温度に対応する水蒸気圧)。

#### 使用例 2

##### プロパナールの水素化

例1に従って製造された触媒を、6 mmのペレット(250 ml)の形で、まず使用例1と同じ反応器系内で3.5 bar に※50

* Ni	37.8 重量%
MgO	5.2 重量%
Na <sub>2</sub> O	1.1 重量%
CO <sub>2</sub>	6.0 重量%
担体物質	22.7 重量%
湿分	6.5 重量%
かさ密度	530 g/l

生触媒を425℃において4時間還元した。この目的で2 kgの生触媒上に還元ガス 6Nm<sup>3</sup>/h を導いた。還元ガスは、水素99.5容量%および窒素0.5 容量%からなるものであった。

【0030】還元の際に、0.76 kg の重量損失が観察された。53重量%の全ニッケル含量の場合には、還元された触媒において72%の還元度が測定された。

#### 使用例 1

##### n-ブタナールの水素化

例1に従って製造された触媒を6 mmのペレット(250 ml)の形で、まず加熱-冷却用ジャケットを備えた管状反応器( 内径: 32 mm)内で4 bar において730 NI/hの水素流中で20℃/hの加熱速度において120℃にする。120℃に達した後に、n-ブタナール(液体) 50 ml/h を、反応器の上流に存在しそして100℃の蒸発器温度において730 NI/hのH<sub>2</sub>流を通される蒸発器に供給する。H<sub>2</sub>/ ブタナール-蒸気混合物を上記反応器の上流にある余熱器内で反応温度に加熱する。12時間後に、n-ブタナールの供給量を75 ml/h に、そして更に12時間後に、100 ml/hに増加する。その後で、ブタナール供給量を24時間の間隔でn-ブタナール25 ml の段階で増加せしめる。ブタナール供給量を増加せしめながら、余熱器および反応器の温度を同時に下記のように上昇せしめる：

※において水素流(730 NI/h)中で20℃/hの加熱速度で125℃に加熱する。次いでプロパナール(液体)を蒸発器にまず50 ml/h の量で12時間にわたって供給する。プロパナールの供給量を12時間の間隔でそれぞれ25 ml/h ずつ150 ml/hまで増加せしめる。150 ml/hの供給量に達した時に、余熱器および反応器の温度を128 ないし130℃に上昇せしめる。得られた水素化生成物を冷却によって凝縮せしめそして分析する。それは、n-プロパノール約99.9重量%および未反応のプロパナール<0.1重量%よりなる。副生成物として2-メチルペンタノール<10 0ppmおよびジ-n-プロピルエーテル<20 ppmが分析される。

【0032】使用例1と同様に、本発明による触媒を用いることによってプロパナールの水素化においても水素

気 ( $\leq 1.3$  bar) が得られる。

#### 使用例3

##### i-ブタナールの水素化

i-ブタナールの水素化のために、例1よりの触媒 (250 ml) を使用例1と同じ条件下において $H_2$ 下に120℃に加熱した。次に、i-ブタナール 50 ml/h を供給した。水素化圧 (3.5 bar)、反応温度 (120℃) および $H_2$ 供給量 (730 NI/h) を一定に保った。

【0033】得られた水素化生成物は、i-ブタノール  $\geq 99.95$  重量%よりなり、そして未転化のi-ブタノール  $\leq 0.03$  重量%およびジ- i-ブチルエーテル  $< 20$  ppm を含有していた。本発明による触媒におけるi-ブタナールの水素化によって $> 1.8$  barの水蒸気を得られる。

#### 比較例

##### n-ブタナールの水素化

使用例1と同じ管状反応器において、6mmのペレットの形の市販のニッケル触媒55/5 TST (HOECHST AG) を、3.5 barの730 NI/hの水素流中で20℃/hの加熱速度で100℃に加熱する。

【0034】次に、反応器の上流に位置し、 $H_2$  730 NI/h を供給される蒸発器にn-ブタナール (液体) 50 ml/h を100℃において供給した。反応器に入る前に、 $H_2$ /ブタナール蒸気混合物を余熱器内で反応器温度に加熱する。12時間後に、n-ブタナールの供給量を75 ml/h に、そして12時間の間隔で150 ml/hの量まで増加する。これらの反応条件下に、n-ブタノール98.9重量%、アセタール0.3 重量%、ブタナールの三量体アルドール化

生成物0.3 重量%、炭化水素類0.1 重量%、2-エチルヘキサノール0.1 重量%、ジ-n-ブチルエーテル0.1 重量%および $C_4/C_4$  エステル類200 ないし300 ppm よりなる水素化生成物が得られた。

【0035】使用されたn-ブタナールのうちの1.0 ないし1.2 重量%が水素化分解を経て流出する水素化水素中に含有されているプロパンおよびメタンに転化された。本発明による触媒に比較して、市販の触媒を使用した場合には、100℃においてすでにかかなりの割合の副生成物が生じた。純n-ブタノールを得るために特に困難なことは、エステル含量の増加と共にn-ブタノールの不均衡な損失に導かれるジ-n-ブチルエーテルの蒸留による除去である。

【0036】更に、本発明による触媒に比較して、不利なことは、水素化分解によって生ずる所望の生成物の比較的高い損失 ( $> 1$  重量%) である。n-ブタナールの供給量が150 ml/h以上に増加された場合には、特にジ-n-ブチルエーテルおよび水素化分解による分裂生成物の生成が増大する。同じ効果は、水素化温度の上昇によっても生ずる。

【0037】本発明による触媒に比較して、従来技術による触媒は、最高でアルデヒド量の60%しか転化せしめず、しかも水素化生成物もまた強く汚染されている。その他の欠点としては、水素化温度の限界は、最高100℃と見なされ、その際、利用できる水蒸気は得られないことである。

フロントページの続き

(72)発明者 ベルント・ドルシユ  
ドイツ連邦共和国、46244 ボットロップ、  
フリーデンストラーセ、46ツエ

(72)発明者 カール・データー・フローニング  
ドイツ連邦共和国、46485 ウエーゼル、  
レグニッストラーセ、50

(72)発明者 ゲルハルト・ホルン  
ドイツ連邦共和国、46147 オーバーハウ  
ゼン、ブンゼンストラーセ、19

(72)発明者 ホルスト・ブルクハルト・ホルリッヒ  
ドイツ連邦共和国、46147 オーバーハウ  
ゼン、ランゲンベルクストラーセ、1